

dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne. Des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants: EP-A-0261959, EP-A-00593331, EP-A-0674689, EP-A-0327423, EP-A-0512889, EP-A-0832172.

- 5 h) additif polyfonctionnel d'opérabilité à froid choisi dans le groupe constitué par les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que décrits dans le demande française n°99 12549 du 8 octobre 1999.

Un deuxième objet de l'invention est la composition d'additifs pour combustible contenant essentiellement le système émulsifiant et éventuellement au moins un autre additif choisi parmi les composés du groupe constitué par les
10 procétanes, les promoteurs catalytiques de combustion et de suie, les biocides, les anti-gels, les détergents, les additifs de lubrification, les additifs anti-mousse, les additifs anti-corrosion, les additifs anti-usure et les additifs ou compositions d'additifs pour améliorer l'opérabilité à froid.

Les exemples donnés ci-après sont mentionnés en vue de décrire
15 l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE I

Le présent exemple vise à présenter les résultats de stabilité des
20 combustibles émulsionnés de l'invention comparées à celles de la technique connue.

Ainsi, on a préparé selon les méthodes décrites dans les demandes de brevet WO 97/34969 plusieurs émulsions dont les compositions diffèrent par la composition de leur système émulsifiant.

Pour les besoins de la comparaison, on utilise une formulation standard
25 pour toutes les émulsions examinées obtenues avec un gazole de référence de type EN 590:

13% en poids d'eau contenant du biocide (2‰ en volume de gazole) et éventuellement 10% en poids de monoéthylèneglycol dans les formulations hiver
1‰ en volume de gazole d'un biocide organique
30 1,86% en poids d'un système émulsifiant
et 1% en poids d'un additif procétane
le % en poids restant correspondant au gazole.

Les composition des systèmes émulsifiants sont donnés dans le tableau I
ci-après :

35

TABEAU 1

Composition Tensioactifs	A	B	C	D	E	F	F'	G	H	I	J	K	L	M	N
Sesquioléate de Sorbitan	3	3			1,5	3	3	1				1,5	1,5	1	3
Monooléate de Sorbitan			3	3	1,5				1,5	1,5	1,5				
Laurate de Sorbitan												1,5			
Stéarate de Sorbitan													1,5		
PEG 300								1							
Monooléate de PEG 6EO	2											2	2	2	
Monooléate de PEG 7,4 EO		2	2	2	2	2	2								2
Monooléate de PEG 600									1						
Nonylphénol éthoxylé 9 EO		1		1	1			1						3	
Nonylphénol éthoxylé 12 EO										1					
Nonylphénol éthoxylé 30EO											1	1,5	1,5		
Alcool décylque éthoxylé 3EO															1
Alcool isotridécylque éthoxylé 7,5 EO	1		1			1	1								
HLB du système émulsifiant	7,2	7,5	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	8,2	10,1	8,1	9,2	9,6	9,6	10,1	7

Dans ce tableau, les compositions A,C et F sont des compositions selon l'invention, les compositions B, D, E et N servent d'exemples comparatifs.

- 5 La qualité des émulsions ont été appréciés selon des critères de granulométrie, de stabilité au stockage quelle que soit la température ambiante , de stabilité en utilisation, de stabilité au stockage et de stabilité en température.

- 10 Par analyse d'images à partir de micrographies, on caractérise l'aspect homogène des gouttelettes d'eau dispersée dans la phase continue gazole par la taille moyenne des particules et leur distribution.

La stabilité de l'émulsion en utilisation se caractérise par une absence de démixtion/décantation ou autre rupture de l'émulsion dans un bécher de 1 litre ayant subi un cycle stimulant correspondant au cycle de recirculation présumé du gazole dans un réservoir de voiture.

- 15 Par cycle stimulant, on entend un cycle de température qui consiste à :
- porter l'échantillon à une température de -10°C pendant une heure,
 - à remonter la température de l'échantillon de -10°C à $+40^{\circ}\text{C}$ pendant une heure,
 - puis à redescendre cette température à $+10^{\circ}\text{C}$ en trois heures,
 - 20 - enfin, à redescendre la températures jusqu'à -10°C pendant 7heures et à maintenir l'échantillon à cette température pendant une heure.

- 25 On considère qu'il y a démixtion au cours de ce cycle stimulant lorsque, en fin de cycle, le volume du liquide surnageant, le gazole décanté, est supérieur à 5 % en volume du volume total de l'échantillon ou encore lorsqu'il y a apparition d'un pied d'eau au fond du bécher.

La stabilité au stockage est déterminée par une absence de démixtion/décantation après trois mois de stockage statique dans des fioles tronconiques de trois échantillons maintenus respectivement à 0°C , 20°C et 40°C .

Dans ce cas la démixion se caractérise par la séparation en deux phases distinctes pas forcément limpides.

La stabilité à chaud est caractérisée par une absence totale de démixion/décantation après quatre jours de stockage statique à 75°C.

- 5 Pour cette dernière stabilité, la démixion se caractérise par la séparation en deux phases limpides.

Les stabilités s'apprécient par le temps plus ou moins long séparant la préparation de l'émulsion et le moment de la démixion/décantation. Ce temps peu s'apprécier selon la stabilité appréciée en heures (h), jours (j), semaines (s) et mois (m).

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

Composition	A	B	C	D	E	F	F'	G	H	I	J	K	L	M	N
Tensioactifs	été	été	été	été	été	été	hiver	été	été	été	été	été	été	été	été
Formulation	été	été	été	été	été	été	hiver	été	été	été	été	été	été	été	été
Additif spécifique	7% MeOH 7% MeOH 7% MeOH														
Dispersité	mono	mono	mono	mono	mono	mono	mono	poly	poly	poly	poly	poly	poly	poly	poly
granulométrie (d)	1µm	1µm	1µm	1µm	1µm	1µm	1µm	1-10µm	1-20µm	1-20µm	1-20µm	1-20µm	1-20µm	1-20µm	1-20mm
Stabilité en utilisation	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non	non	non	non	non	non	non	non
Stabilité au Stockage															
0°C		4s		4s	4s			1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	2h
20°C	3m	3m	3m	3m	3m	3m	3m	2s	1j	1j	1j	2h	2h	2h	4h
40°C		3m		3m	3m			1j	1h	1h	1h	1h	1h	1h	
Stabilité à chaud															
75°C	3s	1s	3s	1s	1s	3s	2s	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h

- 15 On constate d'après ce tableau que la stabilité en utilisation et la stabilité au stockage des systèmes émulsifiants A,C, F et F' selon l'invention, sont conservées par rapport au systèmes émulsifiants B,D, E et N selon WO 97/34969. Par contre la stabilité en température est grandement améliorée. On constate également que les deux formulations de systèmes émulsifiants selon la présente demande et
- 20 selon le WO 97/34969 sont très supérieures aux formulations de G à M.